

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06P 5/15



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804199.5

ZL 号: CN - 1252846A

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日 2000.5.10

[11] 授权公告号 CN 1112475C

[22] 申请日 1998.3.26 [21] 申请号 98804199.5

[30] 优先权

[32] 1997.4.17 [33] US [31] 60/061,001

[86] 国际申请 PCT/US98/05995 1998.3.26

[87] 国际公布 WO98/46820 英 1998.10.22

[85] 进入国家阶段日期 1999.10.15

[71] 专利权人 诺沃奇梅兹北美公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 G·K·霍尔 C·W·斯图尔特

G·A·斯克鲁斯

[56] 参考文献

US5352243 1994.10.04 C09B67/00

WO9612845 1996.05.02 D06P3/02

WO9612846 1996.05.02 D06P3/02

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 染色纺织品的酶法拔染印花

[57] 摘要

一种用于染色织物特别是纤维素织物如粗斜纹棉布的酶法拔染印花方法, 包括氧化还原酶和增艳剂系统。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于酶法拔染印花的方法，其包括在染料可被从织物表面一个或多个所选区域去除的条件下用一种溶液接触染色织物底物的一个或多个所选区域的表面，其中所述溶液包括苯酚氧化酶系统，增艳剂和羧甲基纤维素。

2. 权利要求1的方法，其中织物是纤维素织物、纤维素纤维的混合物或纤维素纤维和合成纤维的混合物。

3. 权利要求1的方法，其中织物选自棉线、棉线粗斜纹棉布、聚酯、斯潘得丝、丝、羊毛、纤维素纤维或其混合物。

4. 权利要求1的方法，其中的染料选自靛蓝或靛蓝相关染料。

5. 权利要求1的方法，其中的苯酚氧化酶选自过氧化物酶、漆酶、胆固醇氧化酶、胆红素氧化酶和单苯酚单加氧酶。

6. 权利要求1的方法，其中的增艳剂选自2-(对-氨基苯基)-6-甲基-苯并噻唑-7-磺酸、N-(4-(二甲氨基)亚苄基)-对-甲氧基苯胺、3-甲基-2-苯并噻唑啉酮(4-(二甲氨基)亚苄基)脒、香草醛连氮、4-氨基-4'-甲氧基、4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸、亚氨基、4,4'-二羟基二苯甲酮、N-亚苄基-4-二苯胺、4,4'-二氨基二苯胺、4,4'-二甲氧基-N-甲基-二苯胺、2,7-二氨基苄、三苯胺、10-甲基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、N-羟基琥珀酰亚胺-10-吩噻嗪丙酸酯或10-乙基-4-吩噻嗪-羧酸、10-乙基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-异丙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸甲酯、10-苯基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10(3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10-(2-吡咯烷乙基)吩噻嗪、2-乙酰基-10-甲基吩噻嗪、4-羰基-10-吩噻嗪、10-甲基吩噻嗪、10-乙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、4-羰基-10-吩噻嗪丙酸、10-(2-羟乙基)吩噻嗪、10-(2-羟乙基)吩噻嗪或10-(3-羟丙基)吩噻嗪；联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、4'-羟基-4-双苯羧酸或4,4'-二羟基二苯撑；6-羟基-2-萘酚酸、7-甲氧基-2-萘酚、7-氨基-2-萘磺酸、5-氨基-2-萘磺酸、1,5-二氨基萘磺酸、7-羟基-1,2-萘咪唑；5-氨基-2-萘酚或7-甲氧基-2-萘酚、乙酰丁香酮、丁香酸

甲酯、丁香酸乙酯、丁香酸丙酯、丁香酸丁酯、丁香酸己酯或丁香酸辛酯。

7. 权利要求1的方法，其中的苯酚氧化酶系统包含过氧化物酶和过氧化氢来源。

8. 权利要求1的方法，其中的苯酚氧化酶系统和增艳剂包含漆酶和10-吩噻嗪丙酸。

9. 权利要求1的方法，其中染料去除的条件包括在约25-120 °C温度下温育。

10. 权利要求9的方法，其中温育时间为2-60分钟之间。

11. 权利要求1的方法，其中靛蓝染色的织物与苯酚氧化酶系统和增艳剂一起温育了5分钟至3小时的时间，温度在约20-100 °C之间。

12. 权利要求10的方法，其中苯酚氧化酶系统和增艳剂由漆酶和10-吩噻嗪丙酸的溶液组成。

13. 权利要求11的方法，其中的溶液是浆糊。

14. 权利要求11的方法，其还包括步骤(b)，即：在过氧化氢来源存在下洗涤温育过的织物。

15. 权利要求14的方法，其中的过氧化氢来源选自过硼酸盐、过碳酸盐、过氧化物或碳酸盐。

16. 权利要求15的方法，其中洗涤在25-100 °C之间进行了2-60分钟。

17. 权利要求14的方法，其还包括步骤(c)，即：将经洗涤的织物脱水。

18. 权利要求11的方法，其中在靛蓝染色织物温育之前先经过脱浆和/或与纤维素酶接触的处理。

19. 一种用于酶法拔染印花的方法，其包含如下步骤：

a) 用含有苯酚氧化酶和羧甲基纤维素的溶液接触染色的织物底物之一或多个所选区域的表面；

b) 在染料可从织物表面所选区域去除的条件下用一种增艳剂接触步骤a)的含酶织物底物。

20. 一种用于酶法拔染印花的方法，其包含如下步骤：

a) 用增艳剂接触染色的织物底物；

b) 在染料可从织物表面去除的条件下，用苯酚氧化酶和羧甲基纤维素接触染色的织物底物。

染色纺织品的酶法拔染印花

发明领域

本发明涉及染色织物特别是纤维素织物如粗斜纹棉布表面的酶法拔染印花方法。

发明背景

已建议将漂白酶如过氧化物酶与过氧化氢一起或者氧化酶与氧一起用于染色纺织品的漂白（见WO 92/18683），其可单独或与一种苯酚如对羟基肉桂酸、2, 4-二氯苯酚、对羟基苯磺酸、香草醛或对羟基安息香酸一起使用。

通常认为纺织品的染色是纺织品织物和衣物制造中最重要的和最昂贵的一个步骤。染料的主要类别有偶氮类（单-，二-，三-，等等）、羰基类（蒽醌和靛蓝衍生物）、花青、二苯基甲烷和三苯基甲烷以及酞菁。所有这些染料均含有产生颜色的发色基团。共有三种类型的染料涉及氧化/还原机理，即：翁还原物类、硫化染料类和偶氮类染料。这些染料中的氧化/还原步骤的目的在于将染料在不溶与可溶形式之间进行变化。

氧化还原酶如氧化酶和过氧化物酶为本领域周知。WO 91/05839 公开了可用于抑制纺织品染料转移的氧化酶和过氧化物酶。一类氧化还原酶是漆酶（苯二酚：氧 氧化还原酶），其为催化苯酚和相关化合物氧化的含多个铜的酶。漆酶介导的氧化导致从合适底物中产生芳香基中间体；如此产生的中间体的最终偶联形成了一种二聚体、寡聚体和多聚体反应产物的组合。这种反应本质上在导致黑色素、生物碱、毒素、木质素和腐植酸形成的生物途径中十分重要。另一类氧化还原酶为在过氧化氢存在时氧化化合物的过氧化物酶。Saunders等人，过氧化物酶，伦敦 1964，第10页公开了作用于多种氨基和酚基化合物导致颜色产生的过氧化物酶。

已发现漆酶可用于染发。见如PCT申请PCT/US/95/06815和PCT/US95/06816。欧洲专利0504005公开了在pH范围为6.5至8.0中漆酶可用于染羊毛。日本专利申请公开文本6-316874公开了一种染棉花的方法，包括用含氧介质处理棉花，其中用一种选自抗坏血酸氧化酶、胆红素氧化酶、过氧化氢酶、漆酶、过氧化物酶和多苯酚氧化酶的氧化还原酶产生氧。

拔染印花是一种通过从染色织物上选择性除去染料获得织物表面印花图案的方法。例如靛蓝染料可被拔染，方法是通过氧化将靛蓝转化为水溶性的黄色染料，或是通过形成无色靛蓝，其可由碱处理被直接从纤维上方便地除去。一般地，商业化使用的三种氧化拔染印花方法为：铬酸盐、氯酸盐和氰化物拔染法。

靛蓝染料的还原拔染是基于亚硫酸氢盐对还原物类染料的还原作用，且以相同方法通过在织物上印花拔染色浆、老化印花织物并将印花织物暴露于腐蚀性苏打或硅酸钠浴中，以使还原的靛蓝从织物的印花部分溶解。商业上重要的是靛蓝的亚硫酸氢盐拔染用途。

发明概述

本发明特征为一种拔染印花的酶学方法，其通过用一种苯酚氧化酶系统和一种增艳剂（enhancing agent）接触染色织物，以使所选区域处的染料被从织物上选择性拔染下来，产生印花表面。当底物用两种或多种对还原/氧化反应敏感性不同的染料染色后，可在印花区域赋予独特的印花色泽，例如，在粗斜纹棉布织物中靛蓝和硫磺黑染的弯曲的纱线。

本发明方法需要苯酚氧化酶系统和增艳剂二者用于染料拔染。因此，在一个实施方案中，酶和增艳剂结合于一个产品如色浆中，且一起施用于染色织物待脱色的区域上。

在第二个实施方案中，首先将增艳剂应用于染色织物上，随后单独应用一种含有酶系统的产品如色浆。酶系统与增艳剂的接触引发了染料拔染。

在一个相关实施方案中，首先将酶系统应用于染色织物，随后单独应

用一种含有增艳剂的产品如色浆。

一方面,本发明为一种酶学拔染印花的方法,其包括在染料可从一个或多个织物表面的所选区域除去的条件下,用苯酚氧化酶系统和增艳剂接触染色织物底物。

本发明的方法可用于多种织物,包括纤维素织物、纤维素纤维混合物或纤维素纤维与合成纤维的混合物。合适的织物包括棉布、粗斜纹棉布、聚酯、斯潘得丝(spandex)、丝、羊毛、纤维素纤维或其混合物。

织物可被一种或多种本领域周知的染料或着色剂染色,包括例如靛蓝或靛蓝相关的染料。

方法中包括一种选自过氧化物酶、漆酶、胆固醇氧化酶、胆红素氧化酶和单苯酚单加氧酶的苯酚氧化酶。合适的增艳剂包括2-(对-氨基苯基)-6-甲基-苯并噻唑-7-磺酸、N-(4-(二甲氨基)亚苄基)-对-甲氧基苯胺、3-甲基-2-苯并噻唑啉酮(4-(二甲氨基)亚苄基)脞、香草醛连氮、4-氨基-4'-甲氧基、4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸、亚氨基、4,4'-二羟基二苯甲酮、N-亚苄基-4-二苯胺、4,4'-二氨基二苯胺、4,4'-二甲氧基-N-甲基-二苯胺、2,7-二氨基芴、三苯胺、10-甲基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、N-羟基琥珀酰亚胺-10-吩噻嗪丙酸酯或10-乙基-4-吩噻嗪-羧酸、10-乙基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-异丙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸甲酯、10-苯基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-(3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10-(2-吡咯烷乙基)吩噻嗪、2-乙酰基-10-甲基吩噻嗪、4-巯基-10-吩噻嗪、10-甲基吩噻嗪、10-乙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、4-巯基-10-吩噻嗪丙酸、10-(2-羟乙基)吩噻嗪、10-(2-羟乙基)吩噻嗪或10-(3-羟丙基)吩噻嗪;联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、4'-羟基-4-双苯羧酸或4,4'-二羟基二苯撑;6-羟基-2-萘酚、7-甲氧基-2-萘酚、7-氨基-2-萘磺酸、5-氨基-2-萘磺酸、1,5-二氨基萘、7-羟基-1,2-萘味唑;5-氨基-2-萘酚或7-甲氧基-2-萘酚、乙酰丁香酮、丁香酸甲酯、丁香酸乙酯、丁香酸丙酯、丁香酸丁酯、丁香酸己酯或丁香酸辛酯。

在一个特定实施方案中,苯酚氧化酶系统包括过氧化物酶和过氧化氢的来源。在另一特定实施方案中,苯酚氧化酶系统和增艳剂包括漆酶和10-

吩噻嗪丙酸 (PPT)。

在本发明的方法中, 通过将染色织物与苯酚氧化酶系统和增艳剂在约 25°C-120 °C 温度范围内一起温育除去染料。在一特定实施方案中, 温育的时间为 2-60 分钟。

在一优选的实施方案中, 方法包括将靛蓝染色的粗斜纹棉布与苯酚氧化酶系统和增艳剂在约 20°C-100 °C 温度范围内一起温育 5 分钟至 3 小时的一段时间。在一特定实施方案中, 苯酚氧化酶系统和增艳剂由漆酶和 10-吩噻嗪丙酸的溶液组成。在另一实施方案中, 溶液是色浆。

还有一个实施方案中包括了在过氧化氢来源存在下洗涤温育的织物的步骤。合适的过氧化氢来源包括过硼酸盐、过碳酸盐、过氧化氢或碳酸盐。洗涤在 25°C - 100°C 之间的温度下进行 2-60 分钟。

洗涤过的织物可进一步经如下所述的本领域周知的方法脱水。

在一个相关方面, 本发明是一种用于酶法拔染印花的方法, 包括如下步骤:

- a) 用苯酚氧化酶系统接触染色织物底物;
- b) 在染料可从织物表面除去的条件下用增艳剂与步骤 a) 的含酶织物底物接触。

在另一个相关方面, 本发明是一种用于酶法拔染印花的方法, 包括如下步骤:

- a) 用增艳剂与步骤 a) 的含酶织物底物接触;
- b) 在染料可从织物表面除去的条件下用苯酚氧化酶系统接触染色织物底物。

本发明方法的一个目的是可单独应用印花方法的一种组分的能力, 以使染料拔染可在期望的时间和/或在期望的条件下开始。

另一个目的是提供一种不损坏底物或织物的印花方法。因为酶反应对染料分子的特异性, 酶/增艳剂系统的使用对染色织物的损坏最小。纤维素或其它纤维底物不受酶应用的影响或不受存在的残余量酶和/或增艳剂的影响, 如果未能立即除去它们的话。

发明的另一个目的在于提供一种在同一底物或织物上对特定染料脱色

而其它染料不脱色的方法。通过仅作用于所选的染料，当底物由可作用的和非可作用的染料染色时可赋予织物独特的印花图案，例如，在粗斜纹棉布织物中靛蓝和硫磺黑染的弯曲的纱线。

本发明的方法提供了多个优点，包括一种改进的拔染印花方法。因为不再需要在合适的反应条件下组合染料拔染组分，故可实现印花品质的改进。

本发明的酶学方法可通过底物、应用和加工条件的操作使所选织物区域脱色成所有可能的色泽。可控制本发明的方法以使脱色仅在合适的反应条件下只发生在允许酶和增艳剂反应的区域。

根据下面的详细说明和权利要求，本发明的其它方面、特点和优点是显而易见的。

发明详述

在描述和公开本发明的方法和组合物之前，应当知晓本发明并非局限于如此处所描述的特定方法和组合物。也应当知晓此处所用的术语仅用于描述特定的实施方案而不意在限制，因为本发明的范围仅由所附的权利要求进行限制。

应当指出，如此说明书和所附的权利要求中所用，除非上下文中另有明确说明，单数形式的定冠词和不定冠词应包括复数指代物。因此，例如一种颜色可包括多个颜色。

除非另有限定，所有本文中所用的科技术语均与本发明所属技术领域中普通技术人员公认的含义相同。尽管与此处所述类似或相同的任何材料或方法均可用于本发明的实践或检验，优选的方法和材料为如下所述。所有本公开文本涉及的内容均在此引入作为参考，用于描述和公开所引用的公开文本的特定信息。提供所述公开文本仅仅因为其在本申请递交日之前公开。不应因此理解为本发明人承认由于在先的发明而不具有在先公开的日期的权利。

染色织物的酶法拔染印花

本发明为一种拔染印花的酶学方法。特别是，染色织物表面上的染料在选定区域中脱色以产生印花表面。本发明的方法还可用于染色织物的空气喷色 (air brush)，特别是靛蓝染色的粗斜纹棉布织物。但是，本发明的方法也可用于非粗斜纹棉布。

染色底物或织物

本发明的方法可用于多种织物，包括纤维素纤维或纤维素纤维的混合物，或是纤维素纤维与合成纤维的混合物。本发明的方法特别适用于含纤维素的织物，如棉线、粘胶纤维、人造丝、苧麻、亚麻、Tencel或其混合物，或任一上述纤维的混合物，或任一上述纤维与合成纤维的混合物，如棉线与spandex（一种可伸长的弹性纤维）的混合物。在一优选的实施

方案中，织物为粗斜纹棉布。

本发明的方法也可用于其它天然材料如丝和羊毛上、合成材料上以及天然与合成材料的混合物上。

织物可用本领域周知的多种染料和着色剂染色。染料的主要类别有偶氮类（单-，二-，三-，等等）、蒽基类（蒽醌和靛蓝衍生物）、花青、二苯基甲烷和三苯基甲烷以及酞菁。偶氮类化合物的例子有：酸性红151、Direct Blue 1、Direct Brown 44、橙色II和酸性蓝45。在更具体的实施方案中，织物可用一种或多种硫化染料或翁还原物染料染色，如靛蓝或靛蓝相关染料如硫靛蓝。在一优选的实施方案中，织物是靛蓝染色的粗斜纹棉布，包括用其制造的衣物。染料和着色剂的描述见PCT公开文本PCT/DK95/00384，该公开文本的内容此处特别引入作为参考。

苯酚氧化酶系统

术语“苯酚氧化酶系统”是指利用过氧化氢或分子氧，其中的酶能氧化含有酚基的有机化合物的一种系统。这种酶的例子为过氧化物酶和氧化酶。

如果苯酚氧化酶系统需要过氧化氢来源，其可是过氧化氢或用于原位生产过氧化氢的过氧化氢前体，如过碳酸盐或过硼酸盐；或一种产过氧

化氢的酶系统，如氧化酶及氧化酶的底物，或氨基酸氧化酶和一种适当的氨基酸，或一种过氧羧酸或其盐。过氧化氢可在本发明方法开始时或方法过程中以例如相当于0.001-25mM H_2O_2 的浓度加入。

如果苯酚氧化酶系统需要分子氧，来自大气的分子氧可供应足够的量。否则，可用压缩空气或压缩氧的方法提供氧。

苯酚氧化酶系统的酶可为如下述具有过氧化物酶活性、漆酶或漆酶相关酶活性的一种酶。

根据本发明，在染料待去除的局部区域中的苯酚氧化酶系统浓度可为每克粗斜纹棉布0.001-10000微克酶蛋白质，优选的每克粗斜纹棉布0.01-1000微克酶蛋白质，更优选的每克粗斜纹棉布0.1-100微克酶蛋白质。

过氧化物酶和具有过氧化物酶活性的物质

具有过氧化物酶活性的物质可为包含在酶学分类(EC 1.11.1.7)中的任何一种过氧化物酶，或衍生自该酶的表现过氧化物酶活性的片段，或者是其合成或半合成的衍生物（如卟啉环系统或微过氧化物酶，参见US 4,077,768、EP 537,381、WO 91/05858和WO 92/16634）。

优选地，用于本发明方法的过氧化物酶可由植物（如辣根过氧化物酶或大豆过氧化物酶）或微生物如真菌或细菌产生。部分优选的真菌包括属于半知菌亚门丝孢纲的菌株，如镰孢属（*Fusarium*）、腐质霉属（*Humicola*）、*Trichoderma*、多腔菌属（*Myrothecium*）、轮枝孢属（*Verticillium*）、*Arthromyces*、卡尔黑霉属（*Caldariomyces*）、*Ulocladium*、*Embellisia*、枝孢属（*Cladosporium*）或*Dreschlera*，特别是尖镰孢霉（*Fusarium oxysporum*, DSM 2672）、*Humicola insolens*、*Trichoderma reesei*、*Myrothecium verrucaria* (IFO 6113)、黄萎轮枝孢（*Verticillium albo-atrum*）、大丽花轮枝孢（*Verticillium dahliae*）、*Arthromyces ramosus* (FERM P -7754)、*Caldariomyces fumago*、*Ulocladium chartarum*、*Embellisia alli*或*Dreschlera halodes*。

其它优选的真菌包括属于担子菌亚门担子菌纲的菌株，如鬼伞属（*Coprinus*）、*Phanerochaete*、革盖菌属（*Coriolus*）或栓菌属（*Trametes*）、

特别是灰盖鬼伞 (*Coprinus cinereus* f. *microsporus* (IFO 8371))、长根鬼伞 (*Coprinus macrorhizus*)、*Phanerochaete chrysosporium* (如 NA-12) 或栓菌属(以前称为多孔菌属 (*Polyporus*)), 如 *T. versicolor* (PR4 28-A)。

其它优选的真菌包括属于接合菌亚门接合菌纲的菌株, 如根霉 (*Rhizopus*) 或毛霉 (*Mucor*), 特别是冻土毛霉 (*Mucor hiemalis*)。

一些优选的细菌包括放线菌目的菌株, 如类球形链霉菌 (*Streptomyces spheroides* (ATTC 23965))、热紫链霉菌 (*Streptomyces thermoviolaceus* (IFO 12382)) 或轮丝链轮丝菌轮丝亚种 (*Streptoverticillum verticillium* ssp. *verticillium*)。

其它优选的细菌包括短小芽孢杆菌 (*Bacillus pumilus* (ATCC 12905))、嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus stearothermophilus*)、类球红细菌 (*Rhodobacter sphaeroides*)、*Rhodomonas palustri*、乳酸链球菌 (*Streptococcus lactis*)、*Pseudomonas purrocinia* (ATCC 15958) 或荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens* (NRRL B-11))。

其它优选的细菌包括属于粘球菌属 (*Myxococcus*) 的菌株, 如变绿粘球菌 (*M. virescens*)。

过氧化物酶还可是由下述方法可生产的一种酶, 方法包括在允许过氧化物酶表达的条件下, 于培养基中培养用重组DNA载体转化的宿主细胞, 其中载体携带了编码所述过氧化物酶的DNA序列, 以及编码允许编码过氧化物酶之DNA序列表达的DNA序列; 且从培养物中回收过氧化物酶。

具体地, 根据WO 92/16634, 一种重组方法生产的过氧化物酶来源于鬼伞属特别是 *C. macrorhizus* 或灰盖鬼伞, 或其变体, 如WO94/12621中所述的变体。

在本发明中; 过氧化物酶活性物包括来源于细胞色素、血红素或过氧化物酶的过氧化物酶活性片段及其合成或半合成衍生物, 如铁卟吩、铁卟啉和铁酞菁及其衍生物。

过氧化氢的一个来源包括过氧化氢的前体, 如过碳酸盐或过硼酸盐。过氧化氢的另一个来源包括可将分子氧和一种有机或无机底物分别转化

为过氧化氢和氧化底物的酶。这些酶仅产生低水平的过氧化氢，但可有利地用在本发明的工艺中，因为过氧化物酶的存在可确保产生的过氧化氢充分利用。可产生过氧化氢的酶的例子包括但不限于葡萄糖氧化酶、尿酸氧化酶、半乳糖氧化酶、乙醇氧化酶、胺氧化酶、氨基酸氧化酶和胆固醇氧化酶。

过氧化物酶活性的测定：1过氧化物酶单位（PODU）是在如下分析条件下每分钟催化1微摩尔过氧化氢转化的酶的量：0.88mM过氧化氢，1.67mM 2,2'-连氮双（3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸盐），0.1M磷酸缓冲液，pH7.0，30°C温育，随后在418nm处比色。

漆酶和漆酶相关酶

在本发明上下文中，漆酶和漆酶相关酶包括由酶学分类(EC 1.10.3.2)所包含的任何漆酶、由酶学分类(EC 1.10.3.1)所包含的任何胆固醇氧化酶、由酶学分类(EC 1.3.3.5)所包含的任何胆红素氧化酶或者由酶学分类(EC 1.14.99.1)所包含的单苯酚单加氧酶。

已知漆酶来自微生物和植物。微生物来源的漆酶可源于细菌或真菌（包括丝状真菌和酵母菌），合适的例子包括来源于曲霉属（*Aspergillus*）、脉孢霉属（*Neurospora*）的菌株，例如：粗糙脉孢霉（*N. crassa*）、柄孢壳霉属（*Podospora*）、葡萄孢属（*Botrytis*）、金钱菌属（*Collybia*）、层孔菌属（*Fomes*）、香菇属（*Lentinus*）、侧耳属（*Pleurotus*）、栓菌属（以前称为多孔菌属），如 *T. villosa* 和 *T. versicolor*、丝核菌属（*Rhizoctonia*），如立枯丝核菌（*R. solani*）、鬼伞属，如褶纹鬼伞（*C. plicatilis*）和灰盖鬼伞、小脆柄菇（*Psathyrella*）、毁丝霉属（*Myceliophthora*），如 *M. thermophila*、*Schytalidium*、射脉菌属（*Phiebia*），如射脉菌（*P. radita*）(WO 92/01046)、或革盖菌属（*Coriolus*），如毛革盖菌（*C. hirsutus*）(JP 2-238885)。

漆酶或漆酶相关酶还可是能由如下方法产生的一种酶，该方法包括在允许漆酶表达的条件下，于培养基中培养用重组DNA载体转化的宿主细胞，其中载体携带了编码所述漆酶的DNA序列，以及编码允许编码漆酶

之DNA序列表达的DNA序列；并从培养物中回收漆酶。

漆酶活性 (LACU) 的测定：通过在有氧条件下对丁香醛连氮的氧化来测定漆酶活性。产生的紫色在530nm处比色。分析条件为19微摩尔丁香醛连氮，23.2mM乙酸盐缓冲液，pH5.5，30°C，反应时间1分钟。

1漆酶单位 (LACT) 是在这些条件下每分钟催化1.0微摩尔丁香醛连氮转化的酶的量。

增艳剂

用于本发明中的增艳剂包括本领域已知的那些。通常，增艳剂是带有至少一个芳香环的有机化合物。在更为具体的实施方案中，增艳剂是至少由两个芳香环组成的有机化合物，其芳香环中的至少一个用一个或多个氮、氧和/或硫原子取代，且芳香环可进一步为融合中环。合适的增艳剂公开于PCT公开文本PCT/DK93/00395，该公开文本的内容在此特别引入作为参考。合适的增艳剂包括取代的苯酚、吩噻嗪和phenozane。在特定实施方案中，用于本发明的增艳剂选自下列化合物的一种：2-(对-氨基苯基)-6-甲基-苯并噻唑-7-磺酸、N-(4-(二甲氨基)亚苄基)-对-甲氧基苯胺、3-甲基-2-苯并噻唑啉酮(4-(二甲氨基)亚苄基)脞、香草醛连氮、4-氨基-4'-甲氧基芪、4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸、亚氨基芪、4,4'-二羟基二苯甲酮、N-亚苄基-4-二苯胺、4,4'-二氨基二苯胺、4,4'-二甲氧基-N-甲基-二苯胺、2,7-二氨基苄、三苯胺、10-甲基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、N-羟基琥珀酰亚胺-10-吩噻嗪丙酸酯或10-乙基-4-吩噻嗪-羧酸、10-乙基吩噻嗪、10-丙基吩噻嗪、10-异丙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸甲酯、10-苯基吩噻嗪、10-丙烯基吩噻嗪、10-(3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基)吩噻嗪、10-(2-吡咯烷乙基)吩噻嗪、2-乙酰基-10-甲基吩噻嗪、4-羧基-10-吩噻嗪、10-甲基吩噻嗪、10-乙基吩噻嗪、10-吩噻嗪丙酸、4-羧基-10-吩噻嗪丙酸、10-(2-羟乙基)吩噻嗪、10-(2-羟乙基)吩噻嗪或10-(3-羟丙基)吩噻嗪；联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、4'-羟基-4-双苯羧酸或4,4'-二羟基二苯撑；6-羟基-2-萘酚酸、7-甲氧基-2-萘酚、7-氨基-2-萘磺酸、5-氨基-2-萘磺酸、1,5-二氨基

萘磺酸、7-羟基-1, 2-萘咪唑; 5-氨基-2-萘酚酸或7-甲氧基-2-萘酚、乙酰丁香酮、丁香酸甲酯、丁香酸乙酯、丁香酸丙酯、丁香酸丁酯、丁香酸己酯或丁香酸辛酯。在一优选的实施方案中, 增艳剂是10-吩噻嗪丙酸。

本发明的增艳剂浓度可以是每克粗斜纹棉布0.005-1000微摩尔, 优选的每克粗斜纹棉布0.05-500微摩尔, 更优选的每克粗斜纹棉布0.05-100微摩尔。

发明方法

在发明的一种方法中, 在染料可从织物上除去的条件下将染色织物与苯酚氧化酶系统和增艳剂接触。在织物表面预先所选区域上去除染料导致预期的图案或印花产生。

织物可用多种染料和着色剂染色。在一特定实施方案中, 织物可用两种或多种不同类型的染料或着色剂染色, 其中的一种可用本发明的方法去除, 导致由剩余染料或着色剂形成的印花图案。

通常, 在特定温育温度下将染色织物与酶系统和增艳剂温育一定时间。可用的温育温度在约5-120 °C范围, 优选的在约5-80 °C范围, 更优选的在约15-70 °C范围内; pH值在约2.5-12.5的范围内, 优选的在约4-10的范围内, 更优选的在约4.0-7.0的范围内或者在约7.0-10.0的范围内。优选的, 可分别选用接近酶的最适温度和最适pH值的温度和pH值。在本发明更具体的实施方案中, 染色织物在从20-100 °C温度范围内温育2分钟至3小时。在分批加工方法中, 可在约20-50 °C温度下温育1-24小时。

本发明方法还可包括促进图案印花工艺的附加成分, 包括如钠、钾、钙和镁离子的离子, 如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚天冬氨酸、聚乙烯酰胺、聚环氧乙烷和/或表面活性剂。

表面活性剂的例子有如羧酸盐类的阴离子表面活性剂, 例如带长链脂肪酸的金属羧酸盐; N-酰基肌氨酸盐; 带有脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸单酯或二酯或这类酯的盐; 脂肪醇硫酸盐如十二烷基硫酸钠、十八烷基硫酸钠或十六烷基硫酸钠; 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐; 烷基苯酚聚氧乙烯醚硫酸盐; 木质素磺酸盐; 石油磺酸盐; 烷基苯磺酸盐如烷基苯磺酸盐或

低级烷基萘磺酸盐, 例如: 丁基萘磺酸盐; 磺化萘甲醛缩合物的盐; 磺化苯酚甲醛缩合物的盐; 或更复杂的磺酸盐如酰胺磺酸盐, 例如油酸和N-甲基牛磺酸或二烷基磺化琥珀酸的磺化缩合产物, 例如磺酸酯钠或十六琥珀酸盐。这类表面活性剂的例子还有非离子型表面活性剂, 如脂肪酸酯、脂肪醇、脂肪酸酰胺或脂族烷基或链烯基取代的苯酚与环氧乙烷的缩合产物、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌断共聚物、炔二醇如2, 4, 7, 9-四乙基-5-萘炔-4, 7-二醇或乙氧基化炔二醇。这类表面活性剂的例子还有阳离子表面活性剂, 如脂肪族单-、二-、或多胺盐, 如乙酸盐、环烷酸盐或油酸盐; 含氧胺盐如聚氧亚乙基烷基胺的氧化胺盐; 通过羧酸与二胺盐或多胺盐缩合制备的酰胺连接的胺盐; 或季铵盐。

染料去除后, 可用本领域技术人员周知的多种方法中的任意一种处理织物, 包括但不限于煮练后处理 (post-scouring)、洗涤、脱水和干燥。

温育前, 可用本领域技术人员周知的多种方法中的任一种处理染色织物, 包括用纤维素酶摩擦和/或脱浆。脱浆可用本领域周知的方法包括化学法或酶法进行。

实施例

提供如下实施例以将如何制备和使用本发明的多种构建物和施行本发明的多种方法向本领域普通技术人员完全公开和描述, 而不意在限制发明人的发明范围。除非另有说明, 所述份数为重量份数, 温度为摄氏度, 压力为或接近大气压。已经尽量保证所用数字的准确性 (如分子量、数量、特定组分等等), 但也应考虑有所偏差。

利用手工筛网印花方法在染色织物上产生拔染图案。利用细目筛网和市售照相乳胶试剂盒制备合适的丝质筛网图样 (用于筛网印花的快速球状照相乳胶试剂盒, 编号4533, Hunt Manufacturing Co., Stateville, NC)。将筛网置于织物的顶部, 在印花过程中加压或固定。在下列实施例中, 使用市售的用于漂白染色纺织品特别是粗斜纹棉布的酶制品 (DeniLite™, Novo Nordisk A/S), 其含有漆酶和增艳剂10-吩噻嗪丙酸 (PPT)。DeniLite™ 是一种用于漂白染色纺织品特别是粗斜纹棉布的市售产品, 其描述见

于PCT公开文本WO96/12845和WO96/12846, 所述公开文本的内容在此特别引入作为参考。在本发明的一种方法中, 印花色浆通过丝质筛网图样被强加于相邻的织物片上, 导致筛网图样转移至织物上。随实验条件的不同所得的染料拔染的程度也不同。染料拔染的程度可在Macbeth ColorEye 7000上测得, 以 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 表示。 ΔL^* 增加相应于同周围染色织物相比印花图样的亮度增加。其它测定染料拔染程度的方法也可使用, 如Minolta Chroma Meter CR(300)(实施例12)。

实施例1

用水将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles, Inc., Columbus, GA) 预浸湿, 放置在带有图样的丝质筛网下。通过该筛网将市售漆酶/介质浆 (DeniLite™, Novo Nordisk, Bagsvaerd, DK) 加在织物上。在25°C下将印花织物温育3小时, 在75°C下用0.5g/L碳酸钠和0.5g/L过碳酸钠在UniMac洗衣/脱水机中煮练后处理(post scoured)5分钟, 用热水冲洗并脱水一次, 用冷水如上处理两次, 空气干燥。可见印花图案区域在颜色上比周围未印花织物略浅 ($\Delta L^*=1.4$ 、 $\Delta a^*=-0.4$ 、 $\Delta b^*=-1.4$)。

实施例2

用水将脱浆的靛蓝硫酸染色的粗斜纹棉布织物 (Cone Mills, San Francisco, CA) 预浸湿, 放置在带有图样的丝质筛网下。通过该筛网将市售漆酶/介质浆 (DeniLite™, Novo Nordisk, Bagsvaerd, DK) 加在织物上。在25°C下将印花织物温育3小时, 在75°C下用0.5g/L碳酸钠和0.5g/L过碳酸钠在UniMac洗衣/脱水机中煮练后处理5分钟, 用热水冲洗并脱水一次, 用冷水如上处理两次, 空气干燥。可见印花图案区域在颜色上比周围未印花织物略浅 ($\Delta L^*=5.1$ 、 $\Delta a^*=-1.5$ 、 $\Delta b^*=-1.6$)。

实施例3

用水将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 预浸湿, 放置在带有图样的丝质筛网下。通过上述方法应用市售漆酶/介质浆

(DeniLite™)。在密封容器中将印花织物在50°C下温育3小时，如上述在UniMac洗衣/脱水机中煮练后处理5分钟，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案区域在颜色上比周围未印花织物略浅，但是图案模糊 ($\Delta L^*=10.0$ 、 $\Delta a^*=-2.5$ 、 $\Delta b^*=-2.8$)。

实施例4

用水将脱浆的靛蓝硫酸染色的粗斜纹棉布织物 (Burlington Industries, Inc., Greensboro, NC) 预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过上述方法应用市售漆酶/介质浆 (DeniLite™)。在密封容器中将印花织物在25°C下温育3小时，然后在95°C下温育3分钟。如上述在UniMac洗衣/脱水机中煮练后处理5分钟，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案区域在颜色上比周围未印花织物略浅 ($\Delta L^*=3.0$ 、 $\Delta a^*=-1.0$ 、 $\Delta b^*=-1.2$)。

实施例5

根据制造商建议 (Novo Nordisk 产品表 B494) 将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 用纤维素酶 (Denimax T™, Novo Nordisk A/S) 磨损 (abrade)。用水将磨损过的粗斜纹棉布预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过上述方法应用市售漆酶/介质浆 (DeniLite™)。在密封容器中将印花织物在25°C下温育3小时，然后在95°C下温育15分钟。如上述在UniMac洗衣/脱水机中煮练后处理5分钟，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案区域在颜色上明显比周围未印花织物浅，但是图案模糊 ($\Delta L^*=3.3$ 、 $\Delta a^*=-0.5$ 、 $\Delta b^*=0.4$)。

实施例6

如上述将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 用纤维素酶 (Denimax T™) 磨损。用水将磨损过的粗斜纹棉布预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过上述方法应用市售漆酶/介质浆 (DeniLite

TM)。在密封容器中将印花织物在50°C下温育3小时。如上述将印花粗斜纹棉布煮练后处理，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案区域在颜色上明显比周围未印花织物浅，但是图案模糊 ($\Delta L^*=15.8$ 、 $\Delta a^*=-0.9$ 、 $\Delta b^*=4.5$)。

实施例7

用水将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过筛网将一份羧甲基纤维素 (CMC 7HF, 编号#88026, Hercules, Hopewell, VA) 混有25份DeniLite TM的水溶液应用于织物上。在密封容器中将印花织物在95°C下温育5分钟。如上述将印花织物煮练后处理，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案非常精确，在颜色上比周围未印花织物浅 ($\Delta L^*=7.2$ 、 $\Delta a^*=-2.0$ 、 $\Delta b^*=-1.0$)。

实施例8

用水将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过筛网将一份羧甲基纤维素 (CMC 7HF) 混有6份水和25份DeniLite TM的水溶液应用于织物上。在密封容器中将印花织物在95°C下温育5分钟。如上述将印花织物煮练后处理，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。可见印花图案非常精确，在颜色上比周围未印花织物浅 ($\Delta L^*=15.6$ 、 $\Delta a^*=-3.4$ 、 $\Delta b^*=1.0$)。

实施例9

根据制造商建议 (Novo Nordisk 产品表 B494) 将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物用纤维素酶 (Denimax TTM) 磨损。用水将磨损过的粗斜纹棉布预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过筛网将一份羧甲基纤维素 (CMC 7HF) 混有6份水和25份DeniLite TM的水溶液应用于织物上。在开口容器中将印花织物在95°C下温育5分钟。如上述将印花织物煮练后处理，用热水冲洗并脱水一次，用冷水如上处理两次，空气干燥。

可见印花图案区域在颜色上比周围未印花织物浅，但是图案模糊 ($\Delta L^*=11.1$ 、 $\Delta a^*=-1.3$ 、 $\Delta b^*=2.5$)。

实施例10

如上述将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 用纤维素酶 (Denimax T™) 磨损。用水将磨损过的粗斜纹棉布预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过筛网将一份羧甲基纤维素 (CMC 7HF) 混有6份水和25份DeniLite™的水溶液应用于织物上。在密封容器中将印花织物在95°C下温育5分钟。如上述将印花粗斜纹棉布煮练后处理、冲洗、脱水并空气干燥。可见印花图案区域非常精确，在颜色上明显比周围未印花织物浅 ($\Delta L^*=18.9$ 、 $\Delta a^*=-2.0$ 、 $\Delta b^*=4.4$)。

实施例11

如上述将脱浆的靛蓝染色的粗斜纹棉布织物 (Swift Textiles) 用纤维素酶 (Denimax T™) 磨损。用水将磨损过的粗斜纹棉布预浸湿，放置在带有图样的丝质筛网下。通过筛网将一份羧甲基纤维素 (CMC 7HF) 混有6份水和25份DeniLite™的水溶液应用于织物上。在密封容器中将印花织物在95°C下温育15分钟。如上述处理印花粗斜纹棉布。可见印花图案区域非常精确，在颜色上明显比周围未印花织物浅 ($\Delta L^*=15.4$ 、 $\Delta a^*=-1.4$ 、 $\Delta b^*=5.0$)。

实施例12

San Francisco粗斜纹棉布 (标准硫磺基底粗斜纹棉布; Swift, 法国) 用Aquazyme 120L (Novo Nordisk A/S) 脱浆，如上述用Denimax T™磨损至适当的磨损度。

织物用如下方法筛网印花：使用常规丝质筛网装置。丝质筛网是一个其上覆盖有精细合成筛网的金属框架。通过利用光敏感乳剂和负性胶片或刻花模板将图案转移至筛网上。将织物用针固定与印花板上，筛网置于织物上，在印花过程中加压或固定在该处。将根据图案的尺寸以及

期望的漂白/印花程度决定的量的DeniLite™倾倒在筛网上。

使印花样品部分自然干燥约15分钟。再将潮湿的样品于2加仑静止的冷水中浸泡至少20分钟。在此期间，当心不要碰已经印到织物上的酶，作为色浆必须保留在织物表面以形成图案。可在任何时候通过刮去小面积的酶以检查漂白的程度。最大的浸泡时间为50分钟。

一旦样品达到预期的漂白程度，在流动的水中小心冲洗，然后干燥（可用带风扇的加热器）。

根据应用的DeniLite™的量以及用来形成图案的时间，可达到不同的漂白程度。在印花后达到了印花图案和周围织物之间 $L^*a^*b^*$ 的如下差异： $\Delta L^*=20.90$ 、 $\Delta a^*=-0.76$ 、 $\Delta b^*=11.27$ 。